



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 24 409 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 01 G 51/00
C 01 G 9/00
C 08 K 3/32
// C 09 C 1/00, C 08 J
3/20, D 01 F 1/04, C 09 D
17/00, 7/12, C 04 B
14/36, 33/14, D 21 H
17/67

DE 40 24 409 A 1

⑲ Aktenzeichen: P 40 24 409.1
⑳ Anmeldetag: 1. 8. 90
㉑ Offenlegungstag: 6. 2. 92

⑦① Anmelder:

Geismar, Günter, Prof. Dr.; Hund, Franz, Dr., 4150
Krefeld, DE; Westphal, Ulrich, Dr., 4174 Issum, DE

⑦② Erfinder:

gleich Anmelder

⑤④ Phosphathaltige Grün-, Türkis- und Blaupigmente

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue anorganische grüne bis blaue Phosphatpigmente der Formel $M(I)M(II)PO_4$. Es bedeuten M(I) die Alkalimetalle Kalium, Natrium und Lithium und M(II) die zweiwertigen Metalle Zink, Kupfer und Kobalt. Bei einer Summe der zweiwertigen Metalle von 1,00 schwankt die jeweilige Einzelkonzentration von 0,00 bis 0,99. Weiterhin sind die Verfahren zur Herstellung der Pigmente und ihre Verwendung Gegenstand der Anmeldung.

DE 40 24 409 A 1

Beschreibung

Von den Phosphat enthaltenden anorganischen Verbindungen finden das weiße $Zn_3(PO)_2 \cdot xH_2O$ ($x=2-4$) und das grüne $CrPO_4 \cdot 3H_2O$ als Korrosionsschutzpigmente praktische Anwendung. Für den Farbbereich Grün, Türkis und Blau sind die nachfolgend beschriebenen phosphatfreien anorganischen Verbindungen technisch interessant geworden:

Chromoxidgrün	$\alpha-Cr_2O_3$, hexagonales Exkoloitgitter
Türkis bis Grün	$(Zn, Co)O$, hexagonale Wurtzit-Mischphasen
10 Kobaltblau	$(Co, Zn)(Al, Cr)_2O_4$, kubische Mischphasen, spinelle bzw. ihre weiteren kubischen Mischphasen mit $\gamma-Al_2O_3$
Ultramarinblau	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_2-4$, kubisches Sodalithgitter
Berlinerblau	$KFe[Fe(CN)_6]$, kubisches Gitter
15 Manganblau	$Ba(S, Mn)O_4$, rhombisches Schwespatgitter
Zirkonblau	$Zr(Si, V)O_4$, tetragonales Zirkongitter

Die erwähnten Grün-, Türkis- und Blaupigmente haben teilweise keine besondere Farbreinheit, hohe Anteile an teuren Metalloxiden (Co, Zr), geringe chemische und thermische Beständigkeit und sind nicht immer physiologisch unbedenklich.

Auch sind die Pigmente z. T. nur bei sehr hohen Temperaturen, unter besonderen künstlichen Gasatmosphären oder in wochenlangen, komplizierten Glühprozessen darzustellen, unter strengen ökologischen Schutzmaßnahmen zu verarbeiten. Auch ist die ganze Farbpalette von Grün über Türkis nach Blau nicht in einem einzigen System zu verwirklichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, temperaturstabile Grün-, Türkis- und Blaupigmente in einem einzigen System herzustellen, wobei Farbart und Farbstärke durch Variation der Menge farbgebender Kupfer- und/oder Kobaltionen mit der Menge farbloser Zinkionen im Alkaliphosphatsystem (K, Na, Li) entstehen. Aufgabe der Erfindung kann auch darin bestehen, bei Erhaltung des Farbtones und der Farbstärke einen Teil des teuren Kobalts durch das wesentlich billigere Kupfer des teuren Kobalts durch das wesentlich billigere Kupfer zu ersetzen. Die neuen anorganischen Grün-, Türkis- und Blaupigmente sind Systeme der Zusammensetzung $M(I)M(II)PO_4$, wobei $M(I) = K$ und/oder Na und/oder Li und $M(II) = x Zn$ und/oder y Cu und/oder z Co bedeuten, wobei die weitere Bedingung erfüllt sein muß:

$$0,00 \leq x \leq 0,99; 0,00 \leq y \leq 0,99; 0,00 \leq z \leq 0,99 \text{ und } x + y + z = 1,00$$

Die neuen Pigmente werden so hergestellt, daß Mischungen der nach den Gleichungen angegebenen Mengen an Oxiden und/oder Phosphaten des K, Na, Li; des Zn, Cu, Co oder diese beim Glühen an der Luft liefernden Verbindungen (z. B. Alkali-, Ammonium-Carbonate, Nitrate, Phosphate, Acetate, Formiate, Hydroxide) in einem bestimmten Temperaturbereich in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, geglüht werden, und das Glühprodukt abgekühlt, sowie auf Pigment-Feinheit zerkleinert wird.

Um Pigmentteilchengröße im Interesse gewünschter Eigenschaften zu steuern, kann ein Fällverfahren zur Herstellung der Pigmente oder ihrer Ausgangsverbindungen vorteilhaft sein. Durch Wahl der Konzentration der kationischen und anionischen Komponenten, der Fällungsart, der Fällungs- und Trocknungstemperatur lassen sich z. B. im $KM(II)PO_4$ -System kristallwasserhaltige oder wasserfreie Mischphasen herstellen, die allein durch Trocknen oder Glühen in die gewünschten neuen Pigmente übergeführt werden können.

Je nach Gehalt an wasserlöslichen Salzen kann das Glüh- oder Fällungsprodukt mit Wasser gewaschen, abfiltriert, getrocknet und gemahlen werden. Glühtemperatur und Einwirkungsdauer, sowie die Anwesenheit kleinerer Mengen an die Kristallisation fördernder Mineralisatoren sind von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der neuen Grün-, Türkis- und Blaupigmente. Die Glüh- bzw. Trockentemperatur liegt zwischen 80 und 1100°C, vorzugsweise zwischen 300 und 900°C. Die Glühdauer schwankt in der Regel zwischen 0,1 und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Stunden.

Die so hergestellten Pigmente haben spezifische BET-Oberflächen (G. Brunauer, P. H. Emmet und H. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938) zwischen 0,01 und 300, bevorzugt zwischen 0,1 und 100 m²/g.

In den Tabellen 1—3 sind Beispiele zur Herstellung von je 5 g Pigment der angegebenen Zusammensetzung aufgeführt. Entsprechende Mengen an analysenreinen Ausgangsstoffen werden in einer Achatsschale sorgfältig gemischt. Die Mischung wird in einem Platintiegel nach dem angegebenen Glühprogramm bei jeder Temperatur 1 Stunde an der Luft geglüht, nach Abkühlen sorgfältig gemahlen und dieselbe Zeit bei der nächsthöheren Temperatur wiederum an der Luft geglüht. Die visuell beurteilte Farbe der höchstgeglühten und auf Pigmentfeinheit gemahlenen Produkte ist letzten Tabellenspalte aufgeführt.

Tabelle 1 enthält die Angaben für die mindestens Kalium, Tabelle 2 die mindestens Natrium und Tabelle 3 die mindestens Lithium enthaltenden $M(I)M(II)PO_4$ -Pigmente. Man erkennt, daß nach der qualitativen visuellen Beurteilung alle Farben von leuchtend-grün, meergrün, leuchtend-türkis, blau-türkis, hellblau, enzianblau, leuchtend-blau, leuchtend-ultramarinblau bis violettblau auftreten. Durch Mengenänderung des nicht farbgebenden Zinkions in den neuen phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmenten lassen sich Farbstärke und Farbsättigung variieren derart, daß mit Abnahme des Zinkgehaltes die spektrale Farbdichte und die Farbstärke zunehmen. Bei gegebener Zusammensetzung der zweiwertigen Kationen (Zn, Cu, Co) läßt sich in geringerem Ausmaß die Farbe durch Art und Mengenverhältnis der $M(I)$ -Kationen (K, Na, Li) beeinflussen. Ganz allgemein nimmt die Qualität der Pigmente beim Übergang von Li über Na und K zu, wobei der Eigenschaftssprung beim

Wechsel von Li zu Na am größten ist.

In Tabelle 4 sind für verschieden zusammengesetzte $K(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{PO}_4$ -Blaupigmente die nach DIN 53 234 bestimmten relativen Farbstärken zusammengestellt. Die Farbstärke des Präparats Nr. 4.1, Zusammensetzung



wird als Vergleichsstandard mit 100 vorgegeben.

Man erkennt, wie bei konstantem Kobaltgehalt von 0,10 die Farbstärke bei Austausch des farblosen Zink durch das farbgebende Kupferkation von 100 über 220 und 240 auf 260 sich erhöht, wenn der Kupfergehalt in der Formel von 0 über 0,20 und 0,45 nach 0,60 ansteigt. Eine ähnliche Farbstärke wie



hat die kupferfreie Verbindung



Bei konstantem Kobaltgehalt von 0,25 (Nr. 4.6) steigt die Farbstärke beim Austausch des farblosen Zink durch das farbgebende Kupferion von 262 über 367 nach 404, wenn der Kupfergehalt in der Formel sich von 0 über 0,38 auf 0,50 erhöht (Nr. 4.7; 4.8).

Die erfindungsgemäß hergestellten neuen phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmente stellen neue anorganische Pigmente dar. Bei einem üblichen Metallpreisverhältnis von Kobalt zu Kupfer von etwa 6 : 1 ergibt sich in bestimmten Farbreihen ein wirtschaftlicher Vorteil, da die Farbstärke der Pigmente lediglich durch Zunahme des Cu-Gehaltes wesentlich gesteigert werden kann. (Vergleiche Beispiele 4.1 — 4.4 und 4.6 — 4.8).

Der visuelle Farbeindruck der Blaupigmente ändert sich bei konstantem Kobaltgehalt kaum, wenn das farblose Zink durch das farbgebende Kupfer ausgetauscht wird.

Zu dem ästhetisch höchst befriedigenden grünstichigen Blauton des Manganblaus und zu leuchtendem Enzianblau führen bestimmte Präparate aus der neuen Pigmentklasse, die eine Bereicherung der in diesem Farbbereich liegenden anorganischen Pigmente darstellen. Die neuen Pigmente können verwendet werden zur Einfärbung von Baustoffen, von Lacken und Dispersionsfarben, zur Kunststoff-, Faser- und Papiereinfärbung, wie zur Einfärbung von Keramiken.

Nachfolgend wird in den Tabellen 1 — 4 die Erfindung anhand von Beispielen erläutert:

Tabelle 1

Kalium enthaltende $M(\text{I})M(\text{II})\text{PO}_4$ -Pigmente

Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
1.1	$\text{KZn}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{PO}_4$	300/500/700	schwach-türkisweiß
1.2	$\text{KZn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend türkis
1.3	$\text{KZn}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{PO}_4$	300/500/800	leuchtend blau
1.4	$\text{KZn}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}\text{PO}_4$	500/700/800	hellblau (Manganblau)
1.5	$\text{KZn}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{PO}_4$	300/500/800	leuchtend grün
1.6	$\text{KZn}_{0,01}\text{Cu}_{0,99}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend türkis
1.7	$\text{KZn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{PO}_4$	300/500/700	schwach blaustichig weiß
1.8	$\text{KZn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{PO}_4$	300/500/700	voll leuchtend blau
1.9	$\text{KZn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$ (Feststoff)	500/700/800	voll leuchtend blau
1.10	$\text{KZn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{PO}_4$ (Fällung)	100/750	voll leuchtend blau
1.11	$\text{KZn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend tiefblau
1.12	$\text{KZn}_{0,01}\text{Co}_{0,99}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend tiefblau
1.13	$\text{KCo}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend ultramarinblau
1.14	$\text{KCo}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend ultramarinblau
1.15	$\text{KCo}_{0,33}\text{Cu}_{0,67}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend reinblau
1.16	$\text{KCo}_{0,50}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_4$	500/700/800	voll leuchtend blau
1.17	$\text{KCo}_{0,25}\text{Cu}_{0,50}\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_4$	300/500/700	leuchtend blau
1.18	$\text{KCo}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,50}\text{PO}_4$	500/700/800	leuchtend blau
1.19	$\text{K}_{0,50}\text{Na}_{0,50}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/650	leuchtend ultramarinblau
1.20	$\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,10}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/700	leuchtend kobaltblau
1.21	$\text{K}_{0,33}\text{Na}_{0,34}\text{Li}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Zn}_{0,34}\text{PO}_4$	300/500/650	leuchtend blau

Tabelle 2

Natrium enthaltende M(I)M(II)PO₄-Pigmente

Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
2.1	NaZn _{0,99} Cu _{0,01} PO ₄	300/500/700	türkisstichiges Weiß
2.2	NaZn _{0,75} Cu _{0,25} PO ₄	300/500/650	leuchtend türkis
2.3	NaZn _{0,50} Cu _{0,50} PO ₄	300/500/700	blautichig türkis
2.4	NaZn _{0,25} Cu _{0,75} PO ₄	300/600/650	türkisblau
2.5	NaZn _{0,01} Cu _{0,99} PO ₄	500/600/650	türkis
2.6	NaZn _{0,90} Co _{0,10} PO ₄	300/500/650	leuchtend blau
2.7	NaZn _{0,75} Co _{0,25} PO ₄	300/500/650	leuchtend tiefblau
2.8	NaZn _{0,50} Co _{0,50} PO ₄	300/500/650	leuchtend tiefblau
2.9	NaZn _{0,25} Co _{0,75} PO ₄	300/500/650	leuchtend blau
2.10	NaZn _{0,01} Co _{0,99} PO ₄	500/700/800	leuchtend blau
2.11	NaCo _{0,50} Cu _{0,50} PO ₄	300/500/650	grünstichig blaugrau
2.12	NaCo _{0,25} Cu _{0,75} PO ₄	300/500/650	meergrün
2.13	NaCo _{0,10} Cu _{0,90} PO ₄	500/650/700	grau-türkis
2.14	NaCo _{0,50} Cu _{0,25} Zn _{0,25} PO ₄	300/500/650	leuchtend kobaltblau
2.15	NaCo _{0,25} Cu _{0,50} Zn _{0,25} PO ₄	300/500/650	voll stahlblau
2.16	NaCo _{0,25} Cu _{0,25} Zn _{0,50} PO ₄	300/500/650	leuchtend kobaltblau
2.17	NaCo _{0,33} Cu _{0,33} Zn _{0,34} PO ₄	300/500/650	leuchtend kobaltblau
2.18	Na _{0,50} Li _{0,50} Co _{0,10} Cu _{0,45} Zn _{0,45} PO ₄	300/500/650	enzianblau
2.19	Na _{0,10} Li _{0,90} Co _{0,10} Cu _{0,45} Zn _{0,45} PO ₄	300/500/650	enzianblau

Tabelle 3

Lithium enthaltende M(I)M(II)PO₄-Pigmente

Nr.	System	Glühprogramm [°C]	Farbe
3.1	LiZn _{0,99} Cu _{0,01} PO ₄	300/500/700	türkisstichig weiß
3.2	LiZn _{0,75} Cu _{0,25} PO ₄	300/500/700	hellgraustichig türkis
3.3	LiZn _{0,50} Cu _{0,50} PO ₄	300/500/700	leuchtend blau-türkis
3.4	LiZn _{0,25} Cu _{0,75} PO ₄	300/500/750	leuchtend blau-türkis
3.5	LiZn _{0,01} Cu _{0,99} PO ₄	300/500/750	leuchtend blau-türkis
3.6	LiZn _{0,75} Co _{0,25} PO ₄	300/500/750	kobaltblau
3.7	LiZn _{0,50} Co _{0,50} PO ₄	300/500/750	blautichig mauve
3.8	LiZn _{0,01} Co _{0,99} PO ₄	300/500/750	mauve
3.9	LiCo _{0,50} Cu _{0,50} PO ₄	300/500/750	mauve
3.10	LiCo _{0,25} Cu _{0,75} PO ₄	300/500/750	stahlblau
3.11	LiZn _{0,70} Co _{0,10} Cu _{0,20} PO ₄	300/500/750	voll leuchtend mauve
3.12	LiZn _{0,34} Co _{0,33} Cu _{0,33} PO ₄	300/500/750	voll mauve

te (DIN 53.234)

Nr.	Farbstärke, relativ
4.1	anblau 100
4.2	220
4.3	blau 240
4.4	blau 260
4.5	blau 208
4.6	262
4.7	367
4.8	404
4.9	314

Patentansprüche

1. $M(I)M(II)PO_4$ -Grün-, Türkis- und Blau-Pigmente mit $M(I) = K$ und/oder Na und/oder Li und $M(II) = xZn$ und/oder yCu und/oder zCo , wobei $0,00 \leq x \leq 0,99$ und $0,00 \leq y \leq 0,99$ und $0,00 \leq z \leq 0,99$ mit $x + y + z = 1,00$ bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der im Anspruch 1 genannten Pigmente dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen der nach den Formeln erforderlichen Mengen an Alkali-Oxiden, Hydroxiden, Alkali-Phosphaten oder diese beim Glühen liefernden Verbindungen oder die auf dem Fällungsweg erhaltenen kristallwasserhaltigen oder wasserfreien Einzel- oder gemischten Alkali-, Zink-, Kupfer- oder Kobaltphosphate in O_2 enthaltenden Gasen, bevorzugt an Luft, auf Temperaturen von $80-1100^\circ C$, bevorzugt auf $300-900^\circ C$, ggf. unter Zusatz kleiner Mengen von die Kristallisation befördernden Mineralisatoren erhitzt werden, wobei das Erhitzen bzw. Glühen auch mehrmals und nach gleichzeitigem Mahlen der Zwischenprodukte bei gleicher oder steigender Temperatur durchgeführt werden kann.

3. Verwendung der nach Anspruch 2 hergestellten phosphathaltigen Grün-, Türkis- und Blaupigmente zur Einfärbung anorganischer und/oder organischer Dispersionsmedien.

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)